

[報文]

照射緑茶の電子スピン共鳴法による検知

松浦昌彰, 鶴飼光子

北海道教育大学 (〒040-8567 函館市八幡町1-2)

Detection method of irradiated green tea using ESR

Masaaki MATSUURA and Mitsuko UKAI

Hokkaido University of Education, 1-2 Hachiman-cho, Hakodate, Hokkaido 040-8567 Japan

Summary

With electron spin resonance (ESR) spectroscopy, we revealed various radicals in commercially available Japanese green tea before and after γ -irradiation. The representative ESR spectrum of green tea is composed of sextet centered at $g=2.0$, a singlet at the same g value and a singlet at $g=4.0$. The first signal is attributable to a signal with hyperfine interaction of the Mn^{2+} . The second signal is due to an organic free radical. The third signal may originate from the Fe^{3+} . Upon irradiation, a pair of signals was newly appeared at the symmetric positions on both sides of the organic free radical signal. According to the theory of radical production in irradiated solid, a linear relationship is expected between the radiation dose and the radical yield. We determined the unreported irradiation dose by the linear extrapolation.

Key words: Japanese Green Tea, Radiation induced Radical, Detection Method, Electron Spin Resonance Spectroscopy, Relaxation Behavior

はじめに

照射食品中に誘導されるラジカルの検出に電子スピン共鳴法 (Electric Spin Resonance) を用いることにより照射の有無を判別することができるだけでなく, 照射履歴を推定することも可能である^{1), 2)}。

照射食品は日本ではバレイショの発芽防止だけに限られているが, 食品の保存性を確保するために照射処理が世界各地で認可され実施されている。

2006年のInternational Meeting on Radiation Processing, IMRPの会議においてMalaysian Institute for Nuclear Technology Research, MINTのガンマ線照射施設の見学が開催された。アジアでの照射処理の実態と照射食品の流通拡大についての情報を得ることができた。注目すべき点は, アジアのハーブティーが大量

にガンマ線照射処理されていた³⁾ことであった。流通の拡大に伴い食品の保存性を確保するために, 日本でも将来日本茶が照射処理されて広く海外に輸出される可能性がある。また一方では, アジア各地で照射処理され殺菌することによりシェルフライフの伸張が保証された茶が輸入されてくる可能性もある。そこで, 茶のトレーサビリティを明らかにするためには照射履歴を推定できる検知法を検討する必要がある。

本研究では我々のESRを用いた照射食品検知法⁴⁾を緑茶の検知に導入し, 検知可能かどうか詳細に検討した。茶類のESR測定はすでに抹茶, ほうじ茶, 煎茶について信号観測に成功し, 3種類のラジカル種を同定した⁵⁾ので, 本研究では照射誘導ラジカルの厳密な計測をESRによって行い照射履歴の定量

方法について検討した。

実験方法

1. 試料

試料は静岡県根産の市販緑茶各種を用いた。購入後直ちに冷蔵保存し、実験に供した。照射処理はガンマ線を用い 10, 15, 30, 50kGy とし、独立行政法人日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所にて実施した。

2. ESR 測定

試料は 300mg を秤量後、ESR 試料管 (99.9% 石英ガラス, 英光社製) に封入した。

すべての ESR 測定は、ESR 分光法 (JES-FE1XG, 日本電子 KK) を用いて行った。測定に用いたマイクロ波の周波数は X バンド (9.3GHz) である。共鳴場は、250 と 320mT とし掃引磁場は 500 と 100mT を用いた。ESR 測定の検出温度は、すべて室温 (20℃) である。

実験結果および考察

1. 緑茶の ESR 信号

市販の緑茶 (抹茶及び煎茶) の ESR 信号挙動を

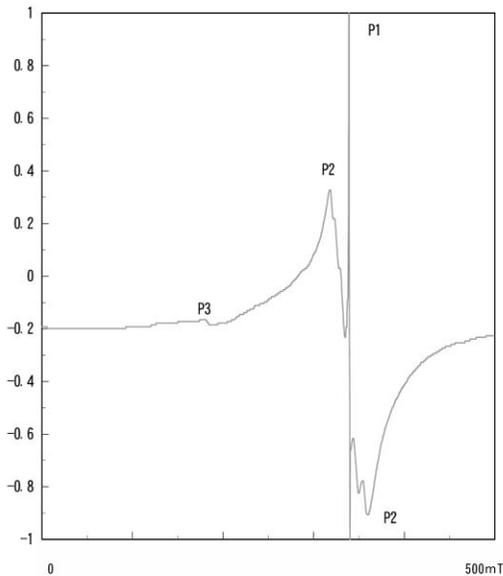


Fig. 1 An ESR spectrum of green teas *Maccha* powder. The spectrum was recorded by the magnetic field swept over 500mT.

Fig.1 ~ 3 で示した。Fig.1 は抹茶である。Fig.2, 3 は煎茶であるが Fig.2 は 3150 円 /100g であり Fig.3 は 315 円 /100g と品質に差がある。抹茶の ESR 信号は

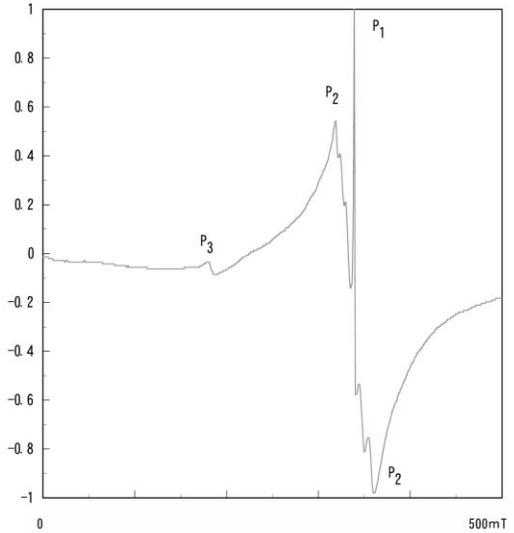


Fig. 2 An ESR spectrum of green teas *Sencha* high grade powder. The spectrum was recorded by the magnetic field swept over 500mT.

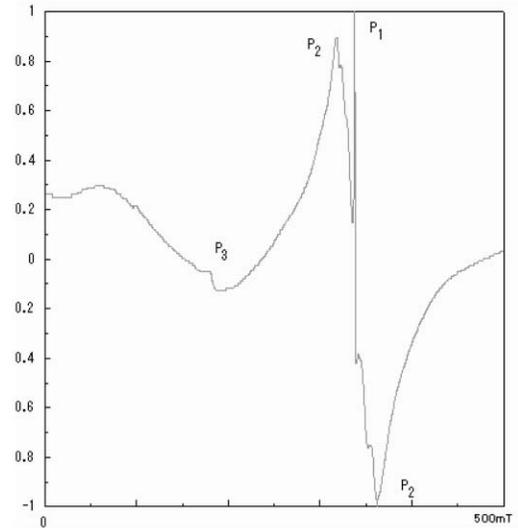


Fig. 3 An ESR spectrum of green teas *Sencha* low grade powder. The spectrum was recorded by the magnetic field swept over 500mT.

シャープである。粉末化することによりラジカルが増えたことによると考えられる。煎茶の信号は抹茶と比較すると分離が悪い。

C. J. Rhodes⁶⁾によれば茶の ESR 計測で観測される 6 本線は、茶葉中の蛋白質と Mn イオンの結合の度合を示していると報じている。M. A. Morsy⁷⁾は茶の抗酸化成分を ESR 信号の変化で評価し、酸化によって蛋白質と Mn イオンは分離すると報じている。蛋白質に結合した Mn イオンは結合がゆるむと、Mn イオンは自由回転するようになり、6 本線は分離して明瞭に観測できる。蛋白質と Mn イオンの分離の度合いが強くと有機フリーラジカルの信号強度も高くなる。抹茶の ESR 信号がシャープに観測されたのは粉末化により酸化がすすみ、蛋白質と Mn イオンの結合の度合いが変化したことによると考えられる。

Fig.3 で示すように、低磁場側に判別出来ない大きなノイズが現れる。しかし、緑茶の形状や種類、また価格によって ESR 信号が本質的に変化することはなかった。緑茶のラジカルは本質的には 3 種類であった。g = 2.0 における有機フリーラジカル、g = 2.0 を中心とする六本線である Mn²⁺ による超微細構造線、g = 4.0 の Fe³⁺ であった。

Fig.4 に照射緑茶の ESR 信号を示した。照射により有機フリーラジカルの信号強度の増加が観察された。また、g = 2.0 の信号に対象な位置にサイドシグナルが観測された。これは照射試料に特有の信号^{1),2)}である。

緑茶の照射誘導ラジカルは胡椒⁸⁾や朝鮮人参⁹⁾と

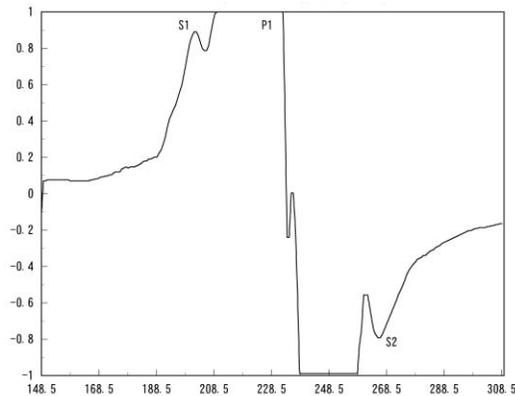


Fig. 4 An ESR spectrum of green teas *Sencha* low grade powder after irradiation at 50kGy.

本質的にほとんど同じ ESR 信号挙動を示した。

2. 照射履歴の推定

Fig.5 に外挿法による照射履歴の計測結果を示した。照射量は 10 ~ 50kGy としたが、照射量と信号強度の関係を詳細に解析した結果、照射量が 15kGy までは明らかに線型の最適化²⁾が可能であった。そ

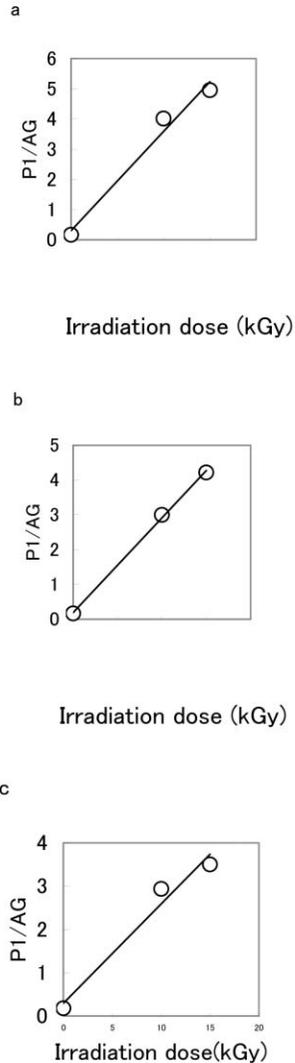


Fig. 5 Peak intensity of radicals from irradiated green teas; a *Maccha* powder, b *Sencha* high grade powder, c *Sencha* low grade powder, versus the irradiation dose. The solid line is the best-fit curve determined by least-squares method for experimental points.

ここで照射緑茶は 15kGy までの照射履歴が推定可能であると結論された。

まとめ

電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を用い市販緑茶を γ 線照射処理した後に誘導される様々なラジカルを計測した。緑茶のラジカルは本質的には 3 種類であった。g = 2.0 における有機フリーラジカル, g = 2.0 を中心とする六本線である Mn^{2+} による超微細構造線, g = 4.0 の Fe^{3+} であった。また, g = 2.0 の信号に対象な位置にサイドシグナルが観測された。これは照射試料に特有の信号である。

外挿法による計測では照射量が 15kGy までは明らかに線型の最適化が可能であった。そこで照射緑茶は 15kGy までの照射履歴の定量ができると結論された。

文 献

- 1) Mitsuko Ukai: Detection of organic free radicals in Electron Spin Resonance, *RADIOISOTOPES*, **51**, 501-504 (2002)
- 2) Mitsuko Ukai: Free Radicals in Irradiated Pepper; An Electron Spin Resonance Study, *Appl. Magn. Reson*, **24**, 1-11 (2003)
- 3) 鶴飼光子: IMRP2006 報告, *Radiation & Industries*, **110**, 52-55 (2006)
- 4) Mitsuko Ukai et al.: An ESR Protocol based on relaxation phenomena in irradiated foods, *Spectrochimica Acta.*, **63(4)**, 879-882 (2006)
- 5) 安部あいか 他: 電子スピン共鳴分光法によるセルロースを多く含んだ照射食品のラジカルの検出, *食品照射*, **38**, 1-5 (2003)
- 6) C.J.Rhodes: Electron spin resonance, some applications for the biological and environmental sciences, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C.*, **100**, 149-193 (2004)
- 7) M.A.Morsy et al.: Novel EPR characterization of the antioxidant activity of tea leaves, *Spectrochimica Acta., Part A*, **58**, 1271-1277 (2002)
- 8) 鶴飼光子 他: γ 線照射黒胡椒の電子スピン共鳴法による解析, *RADIOISOTOPES*, **52**, 173-179 (2003)
- 9) 中村秀夫 他: γ 線照射した朝鮮人参の電子スピン共鳴法による解析, *RADIOISOTOPES*, **53**, 501-506 (2004)

(2006 年 6 月 6 日受理)